

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11021126 A**

(43) Date of publication of application: **26.01.99**

(51) Int. Cl

**C01G 3/00  
C01G 1/00  
C04B 35/653  
C30B 29/22  
H01B 12/00  
H01B 13/00**

(21) Application number: **09179331**

(22) Date of filing: **04.07.97**

(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND  
LTD KOKUSAI CHODENDO  
SANGYO GIJUTSU KENKYU  
CENTER**

(72) Inventor: **HAYASHI NORIKATA  
MURAKAMI MASAHITO**

**(54) PRODUCTION OF OXIDE SUPERCONDUCTING  
BULK**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a large-sized oxide superconducting bulk excellent in characteristics and having high uniformity.

**SOLUTION:** When an oxide superconducting bulk is produced by a melting and growing method utilizing a seed crystal method, a precursor is prep'd. by

press-compacting a powdery starting material, obt'd. by mixing  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.2}$  powder and  $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$  or  $\text{RE}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  powder with a platinum additive. The precursor is uniformly half-melted by holding at a holding temp.  $T_1^\circ\text{C}$  (when the m.p. of the oxide superconducting bulk is represented by  $t_1^\circ\text{C}$ ,  $t_1+20 \leq T_1 \leq t_1+80$ ) for a prescribed time and a crystal is grown from the precursor at the m.p.  $t_1^\circ\text{C}$  or below.

**COPYRIGHT:** (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-21126

(43)公開日 平成11年(1999)1月26日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 1 G 3/00	Z A A	C 0 1 G 3/00	Z A A
1/00		1/00	S
C 0 4 B 35/653		C 3 0 B 29/22	5 0 1 B
C 3 0 B 29/22	5 0 1	H 0 1 B 12/00	Z A A
H 0 1 B 12/00	Z A A	13/00	5 6 5 D
		審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-179331

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(22)出願日 平成9年(1997)7月4日

(71)出願人 391004481

財団法人国際超電導産業技術研究センター  
東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開発  
ビル6階

(72)発明者 林 売器

東京都江東区東雲1丁目14番3号 財団法  
人国際超電導産業技術研究センター 超電  
導工学研究所内

(74)代理人 弁理士 深見 久郎 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸化物超電導バルクの製造方法

(57)【要約】

【課題】特性に優れ、均一性の高い大型の酸化物超電導バルクを製造する方法を提供する。

【解決手段】種結晶法を利用した溶融成長法による酸化物超電導バルクの製造方法であって、REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-z</sub>粉末と、RE<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>またはRE<sub>4</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub>粉末と、白金添加物とを混合した原料粉末をプレス成形してなる前駆体を準備するステップと、前駆体の保持温度T<sub>1</sub>℃(酸化物超電導バルクの融点をt<sub>1</sub>℃としたとき、t<sub>1</sub>+20≤T<sub>1</sub>≤t<sub>1</sub>+80)で所定時間保持することにより均一に半溶融させるステップと、前駆体を融点t<sub>1</sub>℃以下の温度で結晶成長させるステップとを備える。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 種結晶法を利用した溶融成長法による酸化物超電導バルクの製造方法であって、

$REBa_2Cu_3O_{7-z}$ 粉末と、 $RE_2BaCuO_5$ または $RE_4Ba_2Cu_2O_{10}$ 粉末と、白金添加物とを混合した原料粉末を、プレス成形してなる前駆体を準備するステップと、

前記前駆体を、保持温度 $T_1$ ℃（前記酸化物超電導バルクの融点を $t_1$ ℃としたとき、 $t_1 + 20 \leq T_1 \leq t_1 + 80$ ）で所定時間保持することにより、均一に半溶融させるステップと、

前記前駆体を前記融点 $t_1$ ℃以下の温度で結晶成長させるステップとを備える、酸化物超電導バルクの製造方法。

【請求項2】 種結晶法を利用した溶融成長法による酸化物超電導バルクの製造方法であって、

$REBa_2Cu_3O_{7-z}$ 粉末と、 $RE_2BaCuO_5$ または $RE_4Ba_2Cu_2O_{10}$ 粉末と、白金添加物とを混合した原料粉末を、プレス成形してなる前駆体を準備するステップと、

前記前駆体を、保持温度 $T_1$ ℃（前記酸化物超電導バルクの融点を $t_1$ ℃としたとき、 $t_1 + 20 \leq T_1 \leq t_1 + 80$ ）で所定時間保持することにより、均一に半溶融させるステップと、

前記半溶融させた前駆体を、温度 $T_2$ ℃（ $t_1 \leq T_2 \leq t_1 + 20$ ）まで冷却するステップと、

前記温度 $T_2$ ℃まで冷却した前駆体上に種結晶を設置するステップと、

前記前駆体を前記融点 $t_1$ ℃以下の温度で結晶成長させるステップとを備える、酸化物超電導バルクの製造方法。

【請求項3】 種結晶法を利用した溶融成長法による酸化物超電導バルクの製造方法であって、

$REBa_2Cu_3O_{7-z}$ 粉末と、 $RE_2BaCuO_5$ または $RE_4Ba_2Cu_2O_{10}$ 粉末と、白金添加物とを混合した原料粉末をプレス成形してなる前駆体を準備するステップと、

前記前駆体を、保持温度 $T_1$ ℃（前記酸化物超電導バルクの融点を $t_1$ ℃としたとき、 $t_1 + 20 \leq T_1 \leq t_1 + 80$ ）で所定時間保持することにより、均一に半溶融させるステップと、

前記半溶融させた前駆体を、融点 $t_1$ ℃以下の温度まで冷却して固化させるステップと、

前記固化させた前駆体上に、前記酸化物超電導バルクの融点 $t_1$ ℃より高い融点 $t_2$ ℃を有する種結晶を設置するステップと、

前記前駆体を $t_1$ ℃以上 $t_2$ ℃以下の温度で溶融させるステップと、

前記溶融させた前駆体を前記融点 $t_1$ ℃以下の温度で結晶成長させるステップとを備える、酸化物超電導バルク

の製造方法。

【請求項4】 前記前駆体を均一に半溶融させるステップにおいて、

保持温度 $T_1$ （℃）＝ $t_1 + 20$ で、かつ、

保持時間X（時間）は、前記前駆体の厚さをdとしたとき、 $X \geq (d + 2.3) / 4$ を満たす時間である、請求項1～請求項3のいずれかに記載の酸化物超電導バルクの製造方法。

【請求項5】 前記前駆体を均一に半溶融させるステップにおいて、

保持温度 $T_1$ （℃）＝ $t_1 + 40$ で、かつ、

保持時間X（時間）は、前記前駆体の厚さをdとしたとき、 $X \geq (d - 0.3) / 6.8$ を満たす時間である、請求項1～請求項3のいずれかに記載の酸化物超電導バルクの製造方法。

【請求項6】 前記前駆体を均一に半溶融させるステップにおいて、

保持温度 $T_1$ （℃）＝ $t_1 + 60$ で、かつ、

保持時間X（時間）は、前記前駆体の厚さをdとしたとき、 $X \geq (d - 0.5) / 13.2$ を満たす時間である、請求項1～請求項3のいずれかに記載の酸化物超電導バルクの製造方法。

【請求項7】 前記前駆体を均一に半溶融させるステップにおいて、

保持温度 $T_1$ （℃）＝ $t_1 + 80$ で、かつ、

保持時間X（時間）は、前記前駆体の厚さをdとしたとき、 $X \geq (d - 2) / 20$ を満たす時間である、請求項1～請求項3のいずれかに記載の酸化物超電導バルクの製造方法。

【請求項8】 前記酸化物超電導バルクは、 $RE$ 系（ $Nd$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Gd$ 、 $Dy$ 、 $Y$ 、 $Ho$ 、 $Er$ の単独または混合系）である、請求項1～請求項7のいずれかに記載の酸化物超電導バルクの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化物超電導バルクの製造方法に関するものであり、特に、磁場下において酸化物超電導バルクのピンニング特性を利用して安定的に浮上させて使用する、強磁場磁石、エネルギー貯蔵用超電導フライホイール、超電導運搬装置、超電導軸受等に用いられる酸化物超電導バルクの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】酸化物超電導体の中で、 $Y$ 系123（ $YBa_2Cu_3O_{7-z}$ ）、 $Nd$ 系123（ $NdBa_2Cu_3O_{7-z}$ ）を代表とする $RE$ 123系超電導体は、ピンニング特性が優れており、磁場下で冷却すると磁束を捕捉した状態で磁石の性能を有する超電導体となる。また、これらの酸化物超電導体は、温度を臨界温度より高くすることによって超電導状態から常電導状態となるの

で、必要な場合に容易に磁石から非磁石あるいは逆の状態に切換えることができる利点があり、産業的にも有利である。

【0003】尚、本明細書において、RE123系超電導体の化学式については、酸素量が作製条件によって変化するため、酸素の原子比を「 $Z - Z$ 」と表記する。ここで、Zの値は、通常  $0 \leq Z \leq 0.5$  の範囲をとる。

【0004】従来、このようなY系123、Nd系123等の酸化物超電導バルクを製造する際には、予めプレス成形した前駆体を酸化物超電導バルク製造装置内で加熱し、最高温度としてRE123 (REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-z</sub>) は液相化し、RE211 (RE<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>) あるいはRE422 (RE<sub>4</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub>) は液相化しない、つまり固相を保つ温度で保持させていた。この状態は、一方が液相、他方が固相であるので、半溶融または部分溶融と呼ばれている。

【0005】たとえば、特開平8-133726号公報には、前駆体の熱処理として950~1350°Cまでの温度領域に加熱し、前駆体を半溶融状態にした後、結晶化させるための冷却工程を行なう、酸化物超電導材料の製造方法が開示されている。

【0006】また、他の文献 (Physica C250 p222-226, 1995) には、Nd系酸化物超電導体の製造において、プレス成形後の大きさとして直径20mm、厚み10mmのペレット状にしたものを、1070°Cで0.5時間保持することにより、後の工程に固相RE123を残さないようにする方法が開示されている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】酸化物超電導バルクを実用化する場合には、ある程度の大きさが必要とされる。このとき、小さなバルク体を複数個組合せることによっては、大きなバルク体の性能が得られないことが、電磁気的な計算により明らかにされている。

【0008】したがって、ある程度大きさの大きい酸化物超電導バルクを作製することが、実用化には不可欠である。また、バルク体の厚みが厚くなると、捕捉される磁場は飽和してしまうため、捕捉磁場を大きくするためには、平面的に大きなバルク体を作製することが必要となる。

【0009】しかしながら、このような大きな酸化物超電導バルクを製造する際には、従来の比較的小さなサイズのバルク体の製造に用いられていた条件と同様の条件を用いたのでは、所望の特性が得られない。

【0010】この発明の目的は、上述の問題点を解決し、特性に優れ、均一性の高い大型の酸化物超電導バルクを製造する方法を提供することにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本願発明者らは、上述の目的を達成すべく実験を重ねた結果、従来の比較的小さなサイズのバルク体の製造条件では、大きな前駆体を半

溶融させるための保持時間が短いため、前駆体が均一に半溶融しないことがわかった。

【0012】すなわち、直径37mm、厚さ21mmのSm系酸化物超電導体の前駆体を、1%酸素雰囲気下、融点より60°C高い温度で所定時間保持して半溶融させた後、急冷して、得られたサンプルの断面を観察した。その結果、保持時間が0.5時間と短い場合には、横長の梢円状の分離相が観察され、一方、保持時間が2時間と長い場合には、分離相は観察されなかった。

【0013】続いて、上述のようにして半溶融工程を経たサンプルを冷却し、結晶成長を行ない、酸化物超電導バルクを作製した。その結果、保持時間が長く、分離相が観察されないサンプルから作製した超電導バルクの断面は、均一で分離相は観察されなかった。一方、保持時間が短く、分離相が観察されたサンプルから作製した超電導バルクの断面を、注意深く研磨して観察したところ、2相に分離していた。さらに、臨界電流密度は、均一でなかった。

【0014】これらの実験結果から、前駆体を半溶融させる際の保持時間が不十分な場合には、前駆体は均一に半溶融しないため、結晶成長後にバルク内部での特性にばらつきが発生することがわかった。さらに、半溶融が不十分であると、RE123相が一部溶解せずに残るために、結晶成長時にこれが核となって、ここから結晶成長が始まり、多結晶化するという欠点もあることがわかった。

【0015】このような実験結果から、前駆体を半溶融させるためには、RE211相またはRE422相が液相にならない温度未満の高温で、長時間保持すれば良いとも考えられるが、一方、前駆体を高温で長時間保持させた場合には、次のような短所も同時に発生する恐れがある。

【0016】まず第1に、高温になればなるほど、液相の粘度が低下し液相分の流出につながり、変形し、さらには短時間での保持でも内部にボアが発生することがある。また、高温になればなるほど、前駆体を載置する部材と反応しやすくなる。

【0017】一方、RE123相の融点よりやや高い温度で長時間保持する方法も考えられるが、この場合は、RE211相あるいはRE422相の粒成長が生じ、液相成分を保持するのに不利となり、流出につながる恐れがある。さらに、第2相分のRE211あるいはRE422粒の粗大化は、超電導特性を低下させる要因にもなる。RE211、RE422相の結晶粒の粗大化を抑制するために、白金（または酸化白金）を白金重量比で0.3~0.5wt%入れることがあるが、融点よりやや高い温度で長時間保持した場合には、粗大化を抑制することは困難である。

【0018】このようなことから、最小限の時間で前駆体を半溶融させることができることが望ましいことがわかる。

【0019】上述の点を考慮し、本願請求項1の発明による酸化物超電導バルクの製造方法は、種結晶法を利用した溶融成長法による酸化物超電導バルクの製造方法であって、RE123粉末と、RE211粉末またはRE422粉末と、白金化合物の粉末とを混合した原料粉末をプレス成形してなる前駆体を準備するステップと、前駆体を保持温度 $T_1$ ℃（酸化物超電導バルクの融点を $t_1$ ℃としたとき、 $t_1 + 20 \leq T_1 \leq t_1 + 80$ ）で所定時間保持することにより均一に半溶融させるステップと、前駆体を融点 $t_1$ ℃以下の温度で結晶成長させるステップとを備えている。

【0020】また、本願請求項2の発明による酸化物超電導バルクの製造方法は、種結晶法を利用した溶融成長法による酸化物超電導バルクの製造方法であって、RE123粉末と、RE211粉末またはRE422粉末と、白金化合物の粉末とを混合した原料粉末をプレス成形してなる前駆体を準備するステップと、前駆体を保持温度 $T_1$ ℃（酸化物超電導バルクの融点を $t_1$ ℃としたとき、 $t_1 + 20 \leq T_1 \leq t_1 + 80$ ）で所定時間保持することにより均一に半溶融させるステップと、半溶融させた前駆体を温度 $T_2$ ℃（ $t_1 \leq T_2 \leq t_1 + 20$ ）まで冷却するステップと、温度 $T_2$ ℃まで冷却した前駆体上に種結晶を設置するステップと、前駆体を融点 $t_1$ ℃以下の温度で結晶成長させるステップとを備えている。なお、種結晶の融点が十分高い場合には、種結晶を後で設置せず、加熱前に設置しておいてもかまわない。

【0021】この発明によれば、融点 $t_1$ ℃以下の温度で、種結晶から優先的に結晶成長させている。そのため、シングルドメインの酸化物超電導バルクを製造することができる。

【0022】また、この発明によれば、前駆体を均一に半溶融させた後、温度 $T_2$ ℃まで冷却した後に、前駆体上に種結晶を設置している。この場合、温度 $T_2$ ℃では、種結晶は短時間には全体が融解せず、一部が溶解するにとどまる。そのため、種結晶と前駆体表面の密着性が向上し、結晶成長させる際に種結晶が確実に作用するようになる。

【0023】なお、この発明においては、種結晶としては、酸化物超電導バルクと同じ材料か、融点がより高い酸化物超電導材料か、格子定数が近く（10%以下）融点が十分高い材料の単結晶もしくはシングルドメインが好ましく用いられる。

【0024】一方、請求項3の発明による酸化物超電導バルクの製造方法は、種結晶法を利用した溶融成長法による酸化物超電導バルクの製造方法であって、RE123粉末と、RE211粉末またはRE422粉末と、白金化合物の粉末とを混合した原料粉末をプレス成形してなる前駆体を準備するステップと、前駆体を保持温度 $T_1$ ℃（酸化物超電導バルクの融点を $t_1$ ℃としたとき、 $t_1 + 20 \leq T_1 \leq t_1 + 80$ ）で所定時間保持するこ

とにより均一に半溶融させるステップと、半溶融させた前駆体を融点 $t_1$ ℃以下の温度まで冷却して固化させるステップと、固化させた前駆体上に酸化物超電導バルクの融点 $t_1$ ℃より高い融点 $t_2$ ℃を有する種結晶を設置するステップと、前駆体を $t_1$ ℃以上 $t_2$ ℃以下の温度で溶融させるステップと、溶融させた前駆体を融点 $t_1$ ℃以下の温度で結晶成長させるステップとを備えている。

【0025】この発明は、種結晶の融点が酸化物超電導バルクの融点よりも高い場合に適用される。この発明によれば、一旦冷却して固化した前駆体上に種結晶を設置することができるため、高温状態の前駆体上に種結晶を設置する場合と比較して、作業性が向上する。

【0026】また、請求項1または請求項2の発明において、前駆体を均一に半溶融させるステップにおける好みの保持温度と時間の関係は以下のとおりである。

【0027】保持温度 $T_1$ （℃）＝ $t_1 + 20$ のときは、保持時間X（時間）は、前駆体の厚さをdとしたとき、 $X \geq (d + 2.3) / 4$ を満たす時間である。

【0028】保持温度 $T_1$ （℃）＝ $t_1 + 40$ のときは、保持時間X（時間）は、前駆体の厚さをdとしたとき、 $X \geq (d - 0.3) / 6.8$ を満たす時間である。

【0029】保持温度 $T_1$ （℃）＝ $t_1 + 60$ のときは、保持時間X（時間）は、前駆体の厚さをdとしたとき、 $X \geq (d - 0.5) / 13.2$ を満たす時間である。

【0030】保持温度 $T_1$ （℃）＝ $t_1 + 80$ のときは、保持時間X（時間）は、前駆体の厚さをdとしたとき、 $X \geq (d - 2) / 20$ を満たす時間である。

【0031】また、本願発明において、酸化物超電導バルクとしては、RE系（Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Y、Ho、Erの単独または混合系）が好ましく用いられる。

【0032】なお、各材料の酸素分圧 $10^{-2}$ atmでの融点は、以下のとおりである。

### 【0033】

【表1】

酸化物 超電導材料	融点（分解温度） [℃]
Nd	1035
Sm	1023
Eu	1018
Gd	1006
Dy	978
Y	974
Ho	968
Er	954

【0034】また、本願発明において作製する酸化物超電導バルクのサイズとしては、直径または一辺の長さが

50mm以上、厚さが10mm以上程度の大型のものを対象としている。

【0035】また、本願発明において作製する酸化物超電導バルクの材料としては、REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-z</sub>(RE123)とRE<sub>2</sub>BaCuOs<sub>5</sub>(RE211)またはRE<sub>4</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub>(RE422)とを混合させたものであり、その比率は、RE123を1とした場合、RE211またはRE422のモル比は、0.05以上0.5以下であることが好ましい。

【0036】ここで、RE211またはRE422を混合させる理由は以下のとおりである。

【0037】まず第1に、常電導相であるRE211またはRE422を意図的に加えることによって、低磁場でピンニングセンターとして作用させ、低磁場で臨界電流密度を高めることができる。また、第2に、RE211またはRE422は、半溶融させる温度でも固相であるため、前駆体の形状を保持し、液相となっているRE123成分のサンプル外への流出を抑制することができる。さらに、第3に、RE123成分とRE211またはRE422成分との熱膨張係数の差により、マイクロクラックを発生させて、逆にマクロな強度を高め、酸素の拡散速度を高めることができる。

【0038】このとき、RE422あるいはRE211のモル比が少ないと、上述したRE123成分の流出を抑制する効果、および熱膨張係数の差により酸素の拡散\*

\*速度を高める効果が十分に得られない。一方、RE211またはRE422のモル比が多くなると、上述した臨界電流密度を高める効果が十分に得られない他、RE123成分の割合が小さくなるため、超電導体の割合が小さくなるという欠点もある。

#### 【0039】

【発明の実施の形態】0.5wt%の白金粉末を加えたSm<sub>1.8</sub>Ba<sub>2.4</sub>Cu<sub>3.4</sub>O<sub>y</sub>組成の粉末をプレスー軸方向に成形し、CIPにて圧力2000atmを等方的に与えてサイズ直径40mm、厚み21mmの前駆体を得た。電気炉内に1%酸素濃度の混合ガス(アルゴン/酸素)を流しながら前駆体を加熱し、低酸素分圧下(酸素1%)で融点より20℃、40℃、60℃、80℃高い温度を最高温度として、以下の表に示す時間保持した。

【0040】その後、炉のパワーをオフにすることにより炉冷させた。取出したサンプルを垂直方向に切断し、断面を調査したところ、各保持温度で保持時間に従って2相に分離したものと、しなかったものがあった。

【0041】得られた結果を、以下の表2~表5に示す。表2は融点+20℃の場合を、表3は融点+40℃の場合を、表4は融点+60℃の場合を、表5は融点+80℃の場合をそれぞれ示す。

#### 【0042】

##### 【表2】

保持温度 ×保持時間	上側の 距離 (mm)	下側の 距離 (mm)	側面からの 距離 (左側:mm)	側面からの 距離 (右側:mm)	保持後の 重量 (%)
1043℃×0h	0	0	0	0	0.99276
1043℃×1h	2.0	0	2.0	2.0	0.98126
1043℃×1.5h	2.8	1.0	3.0	2.7	0.98048
1043℃×2h	3.5	1.3	4.0	4.0	0.97500
1043℃×3h	5.5	3.5	8.0	8.0	0.97630
1043℃×4h	未分離	未分離	未分離	未分離	0.97641

#### 【0043】

##### 【表3】

保持温度 ×保持時間	上側の 距離 (mm)	下側の 距離 (mm)	側面からの 距離 (左側:mm)	側面からの 距離 (右側:mm)	保持後の 重量 (%)
1063℃×0h	0.8	0	0.5	0.5	0.98941
1063℃×0.5h	2.7	0.8	2.8	2.8	0.98151
1063℃×0.75h	3.8	2.0	4.0	4.0	0.98033
1063℃×1h	4.5	2.5	5.0	5.0	0.97876
1063℃×1.5h	6.9	4.0	9.0	9.0	0.97821
1063℃×2h	未分離	未分離	未分離	未分離	0.97647

#### 【0044】

##### 【表4】

保持温度 ×保持時間	上側の 距離 (mm)	下側の 距離 (mm)	側面からの 距離 (左側:mm)	側面からの 距離 (右側:mm)	保持後の 重量 (%)
1083°C × 0h	1.0	0	1.0	1.0	0.98177
1083°C × 0.25h	3.0	1.5	3.3	3.0	0.98195
1083°C × 0.5h	4.5	2.5	5.3	5.3	0.97989
1083°C × 0.75h	6.45	4.0	8.5	8.5	0.97899
1083°C × 1h	未分離	未分離	未分離	未分離	0.97652

【0045】

【表5】

保持温度 ×保持時間	上側の 距離 (mm)	下側の 距離 (mm)	側面からの 距離 (左側:mm)	側面からの 距離 (右側:mm)	保持後の 重量 (%)
1103°C × 0h	2.0	0.5	2.5	2.5	0.98024
1103°C × 0.25h	4.7	2.5	5.0	5.0	0.97994
1103°C × 0.383h	5.2	3.5	6.5	6.5	0.97802
1103°C × 0.5h	7.0	5.5	11	11	0.97862
1103°C × 1h	未分離	未分離	未分離	未分離	0.97693

【0046】また、図3に、サンプル上表面から分離相の境界線までの距離と下表面から分離相の境界線までの距離との和について、保持時間との関係をプロットした。各温度での両者の関係はほぼ直線関係にあった。この結果より、前述のように、本願発明における半溶融のために必要な時間を導き出すことができた。

【0047】

## 【実施例】

(実施例1) RE<sub>1.8</sub> Ba<sub>2.4</sub> Cu<sub>3.4</sub> O<sub>y</sub> 組成 (RE = Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Y、Ho、Er) に白金粉末を0.5wt%加え混合させた粉末を、プレス一軸方向に成形し、CIPにて圧力2000atmを等方的に与えることにより、直径5.5mm、厚み2.3mmのサイズの前駆体を得た。電気炉内に1%酸素濃度の混合ガス(アルゴン/酸素)を流しながら、得られた前駆体を加熱し、酸素分圧10<sup>-2</sup>atmの低酸素分圧下(酸素1%)で、融点よりΔT°C高い温度を最高温度として、以下の表6に示す時間保持した。

【0048】その後、炉のパワーをオフにすることにより炉冷させた。取出したサンプルサイズは、多少のばらつき(±1mm)はあるものの、直径5.0mm、厚み2.0mmであった。サンプルを垂直方向に切断し、断面を調査したところ、2相に分離した部分が見られず、均一であることがすべてのサンプルで確認できた。

【0049】

## 【表6】

サンプル No	ΔT (°C)	保持時間 (時間)
1	20	6.5
2	40	3
3	40	6.5
4	60	1.5
5	60	3
6	60	6.5
7	80	1
8	80	1.5
9	80	3
10	80	6.5

【0050】(実施例2) Sm系酸化物超電導材料に関して、実施例1と同じ工程を経て、前駆体を酸素分圧10<sup>-2</sup>atmの低酸素分圧下(酸素1%)で最高温度1103°C(融点1023°C+80°C)で1時間保持して半溶融をさせた後、引続いて、サンプル上方の温度を1023°Cまで下げ、かつ、下方が高温になるよう上下方向に7.5°C/cmの温度勾配を与えて、0.5°C/時間の冷却速度により結晶成長させた。なお、加熱前に、種結晶としてMgO(100)を前駆体表面の中心に設置しておいた。

【0051】図1は、結晶成長により得られた酸化物超電導バルク1を示す斜視図であり、図2は図1のII-II線で示す断面図である。

【0052】結晶成長終了後、酸素雰囲気中300°Cにて200時間熱処理し、炉から取出した酸化物超電導バルクを切断して、図2に示すA~Eの各部位について、SQUID装置にて磁場特性を測定した。

【0053】その結果を表7および表8に示す。なお、表7には、77K、0Tでの臨界電流密度J<sub>c</sub>(A/cm<sup>2</sup>)を示し、表8には、77K、2Tでの臨界電流密

11

度  $J_c$  ( $A/cm^2$ ) を示す。

【0054】

【表7】

部位	$J_c$ ( $A/cm^2$ )
A	$3.5 \times 10^4$
B	$3.4 \times 10^4$
C	$3.5 \times 10^4$
D	$3.2 \times 10^4$
E	$3.4 \times 10^4$

(77K, 0 T)

【0055】

【表8】

部位	$J_c$ ( $A/cm^2$ )
A	$2.3 \times 10^4$
B	$2.4 \times 10^4$
C	$2.4 \times 10^4$
D	$2.2 \times 10^4$
E	$2.3 \times 10^4$

(77K, 2 T)

【0056】(実施例3) Nd系酸化物超電導材料に関して、実施例1と同じ工程を経て、前駆体を酸素分圧  $10^{-2}$  atmの低酸素分圧下(酸素1%)で最高温度1115℃(融点1035℃+80℃)で1時間保持して半溶融をさせた後、引続いて、サンプル上方の温度を1035℃まで下げ、かつ、下方が高温になるよう上下方向に7.5℃/cmの温度勾配を与えて、0.5℃/時間の冷却速度により結晶成長させた。なお、加熱前に、種結晶としてMgO(100)を前駆体表面の中心に設置しておいた。

【0057】結晶成長終了後、酸素雰囲気中300℃にて200時間熱処理し、炉から取出した酸化物超電導バルクを切断して、図2に示すA～Eの各部位について、SQUID装置にて磁場特性を測定した。

【0058】その結果を表9および表10に示す。なお、表9には、77K、0Tでの臨界電流密度  $J_c$  ( $A/cm^2$ )を示し、表10には、77K、2Tでの臨界電流密度  $J_c$  ( $A/cm^2$ )を示す。

【0059】

【表9】

部位	$J_c$ ( $A/cm^2$ )
A	$3.8 \times 10^4$
B	$3.7 \times 10^4$
C	$3.7 \times 10^4$
D	$3.6 \times 10^4$
E	$3.8 \times 10^4$

(77K, 0 T)

【0060】

【表10】

部位	$J_c$ ( $A/cm^2$ )
A	$2.5 \times 10^4$
B	$2.6 \times 10^4$
C	$2.7 \times 10^4$
D	$2.5 \times 10^4$
E	$2.7 \times 10^4$

(77K, 2 T)

【0061】(実施例4) Sm系酸化物超電導材料に関して、実施例1と同じ工程を経て、前駆体を酸素分圧  $10^{-2}$  atmの低酸素分圧下(酸素1%)で最高温度1103℃(融点1023℃+80℃)で1時間保持して半溶融をさせた。引続いて、サンプル上方の温度を104

3℃まで下げ、かつ、下方が高温になるよう上下方向に7.5℃/cmの温度勾配を与えて、同じく溶融法で作製したSm123系酸化物超電導バルクから切り出したシングルドメインを種結晶として、表面中心に設置し、30分間保持させた。その後、1023℃まで温度を下げてから、0.5℃/時間の速度で結晶成長させた。

【0062】結晶成長後、炉から取出したところ、ファセット状に結晶が成長しており、その角度は等しく90°であった。バルクを表面に平行に切断したところ、切り出した面が劈開面であった。サンプルを磁場中で冷却させて、磁場を取除いた後で残った捕捉磁場分布をホール素子で測定したところ、磁束分布が円状に等高線を描き、シングルピークを示した。

【0063】(実施例5) Sm系酸化物超電導材料に関して、実施例1と同じ工程を経て、前駆体を酸素分圧  $10^{-2}$  atmの低酸素分圧下(酸素1%)で最高温度1083℃(融点1023℃+60℃)で1.5時間保持して半溶融をさせた。引続いて、サンプル上方の温度を1028℃まで下げ、かつ、下方が高温になるよう上下方向に7.5℃/cmの温度勾配を与えて、同じく溶融法で作製したSm123系酸化物超電導バルクから切り出したシングルドメインを種結晶として、表面中心に設置し、2時間保持させた。その後、1023℃まで温度を下げてから、0.5℃/時間の速度で結晶成長させた。

【0064】結晶成長後、炉から取出したところ、ファセット状に結晶が成長しており、その角度は等しく90°であった。バルクを表面に平行に切断したところ、切り出した面が劈開面であった。サンプルを磁場中で冷却させて、磁場を取除いた後で残った捕捉磁場分布をホール素子で測定したところ、磁束分布が円状に等高線を描き、シングルピークを示した。

【0065】(実施例6) Sm系酸化物超電導材料に関して、実施例1と同じ工程を経て、前駆体を酸素分圧  $10^{-2}$  atmの低酸素分圧下(酸素1%)で最高温度1083℃(融点1023℃+60℃)で1.5時間保持して半溶融をさせた。炉冷によって急冷させ、室温になった時点で、溶融法で作製したNd系123系酸化物超電導バルクから切り出したシングルドメインを種結晶とし

て、表面中心に設置した。続いて、1043℃まで温度を上げ、1時間保持させた。その後、サンプル上方の温度を1023℃まで下げ、かつ、下方の温度が高くなるよう上下方向に7.5℃/cmの温度勾配を与えて、0.5℃/時間の速度で結晶成長させた。

【0066】結晶成長後、炉から取出したところ、ファセット状に結晶が成長しており、その角度は等しく90°であった。バルクを表面に平行に切断したところ、切り出した面が劈開面であった。サンプルを磁場中で冷却させて、磁場を除去した後で残った捕捉磁場分布をホール素子で測定したところ、磁束分布が円状に等高線を描き、シングルピークを示した。

【0067】(比較例1) RE<sub>1.8</sub> Ba<sub>2.4</sub> Cu<sub>3.4</sub> O<sub>y</sub>組成 (RE=Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Y、Ho、Er) の粉末をプレス一軸方向に成形し、CIPにて圧力2000atmを等方的に与えて、サイズ直径5.5mm、厚み2.3mmのサイズの前駆体を得た。電気炉内に1%酸素濃度の混合ガス(アルゴン/酸素)を流しながら、得られた前駆体を加熱し、酸素分圧10<sup>-2</sup>atmの低酸素分圧下(酸素1%)で、融点よりδT℃高い温度を最高温度として、以下の表11に示す時間保持した。

【0068】その後、炉のパワーをオフにすることにより炉冷させた。取出したサンプルサイズは、多少のばらつき(±1mm)はあるものの、直径5.0mm、厚み2.0mmであった。サンプルを垂直方向に切断し、断面を調査した。その結果は、融点より20℃、40℃、60℃、80℃高い温度で半溶融させたサンプルはすべて、断面は2相に分離していた。また、融点より100℃、120℃高い温度で半溶融させたサンプルは、すべて断面に空孔(ボア)が観察された。

#### 【0069】

【表11】

サンプル No.	δT (℃)	保持時間 (時間)
1	20	0.5
2	20	1
3	20	1.5
4	20	3
5	20	5.2
6	40	0.5
7	40	1
8	40	2.5
9	60	0.5
10	60	1.3
11	80	0.5
12	100	0.5
13	100	1
14	100	1.5
15	100	3
16	100	6.5
17	120	0.5
18	120	1
19	120	1.5
20	120	3
21	120	6.5

【0070】(比較例2) RE=Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Y、Ho、Erに関し、実施例1と同じ工程を経て、前駆体を酸素分圧10<sup>-2</sup>atmにおける各系の超電導体の融点より80℃高い温度を最高温度として、0.5時間保持して半溶融させた後、引続いて、サンプル上方の温度を各系の融点まで下げ、かつ、下方の温度が高くなるよう上下方向に7.5℃/cmの温度勾配を与えて、0.5℃/時間の冷却速度により結晶成長させた。なお、加熱前に、MgO(100)を前駆体表面上の中心に設置しておいた。

【0071】結晶成長終了後、炉から取出した酸化物超電導バルクを垂直方向に切断し、断面を研磨したところ、すべてのサンプルで2相に分離していることが確認できた。

【0072】(比較例3) Sm系酸化物超電導材料に関して、実施例1と同じ工程を経て、前駆体を酸素分圧10<sup>-2</sup>atmの低酸素分圧下(酸素1%)で最高温度1103℃(融点1023℃+80℃)で0.5時間保持して半溶融をさせた後、引続いて、サンプル上方の温度を1023℃まで下げ、かつ、下方の温度が高くなるよう上下方向に7.5℃/cmの温度勾配を与えて、0.5℃/時間の冷却速度により結晶成長させた。なお、加熱前に、MgO(100)を前駆体表面上の中心に設置しておいた。

【0073】結晶成長終了後、炉から取出した酸化物超電導バルクを垂直方向に切断し、断面を研磨したところ、2相に分離していることが確認できた。

【0074】また、図2に示すA~Eの各部位につい

て、SQUID装置にて酸素雰囲気中300℃にて200時間熱処理した後、サンプルの磁場特性を調査した。  
【0075】その結果を表12および表13に示す。なお、表12には、77K、0Tでの臨界電流密度 $J_c$  ( $A/cm^2$ )を示し、表13には、77K、2Tでの臨界電流密度 $J_c$  ( $A/cm^2$ )を示す。

## 【0076】

【表12】

部位	$J_c$ ( $A/cm^2$ )
A	$3.7 \times 10^4$
B	$3.4 \times 10^4$
C	$3.0 \times 10^4$
D	$3.5 \times 10^4$
E	$3.3 \times 10^4$

(77K, 0T)

## 【0077】

【表13】

部位	$J_c$ ( $A/cm^2$ )
A	$1.9 \times 10^4$
B	$1.8 \times 10^4$
C	$1.5 \times 10^4$
D	$1.3 \times 10^4$
E	$1.5 \times 10^4$

(77K, 2T)

【0078】(比較例4) Sm系酸化物超電導材料に関して、実施例4と同じ工程を経て、前駆体を酸素分圧 $10^{-2}$  atmの低酸素分圧下(酸素1%)で最高温度103℃(融点1023℃+80℃)で1.5時間保持して半溶融をさせた。引き続いて、サンプル上方の温度を1043℃まで下げ、かつ、下方の温度が高くなるよう上下方向に7.5℃/cmの温度勾配を与えて、同じく溶融法で作製したSm123系酸化物超電導バルクから切り出したシングルドメインを種結晶として、表面中心に設置し、3時間保持させた。その後、1023℃まで温度を上げてから、0.5℃/時間の速度により結晶成長

させた。

【0079】結晶成長後、炉から取出したところ、種結晶が溶解した様子が見られ、ファセット状に結晶は成長していないかった。

【0080】(比較例5) Sm系酸化物超電導材料に関して、実施例6と同じ工程を経て、前駆体を酸素分圧 $10^{-2}$  atmの低酸素分圧下(酸素1%)で最高温度1083℃(融点1023℃+60℃)で0.5時間保持して半溶融をさせた。炉冷によって急冷させ、室温になつた時点で、溶融法で作製したNd系123酸化物超電導バルクから切り出したシングルドメインを種結晶として、表面中心に設置した。引き続いて1043℃まで温度を上げ、1時間保持させた。その後、サンプル上方の温度を1023℃まで下げ、かつ、サンプル下方の温度が高くなるよう上下方向に7.5℃/cmの温度勾配を与えて、0.5℃/時間の速度により結晶成長させた。

【0081】結晶成長後、炉から取出したところ、ファセット状に結晶が成長しており、その角度は等しく90°であった。バルクを表面に平行に切断したところ、切り出した面が劈開面であったが、中央付近では緻密ではなく、クラックが発生していた。

【0082】  
【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、低酸素分圧下で作製するRE系酸化物超電導バルクの組織制御が可能になり、均一性の高い大型バルクを製造することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】結晶成長により得られた酸化物超電導バルクを示す斜視図である。

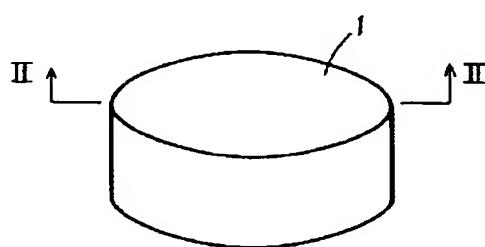
【図2】図1のI—I—I—I線で示す断面図である。

【図3】サンプル上表面から分離相の境界線までの距離と下表面から分離相の境界線までの距離との和と、保持時間との関係を示す図である。

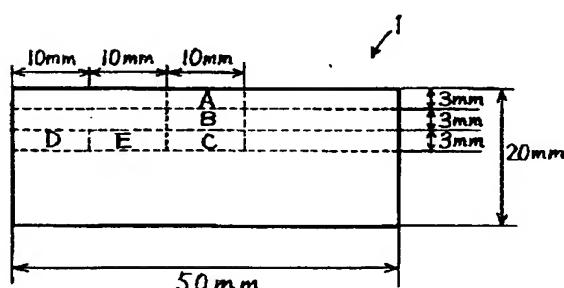
## 【符号の説明】

1 酸化物超電導バルク

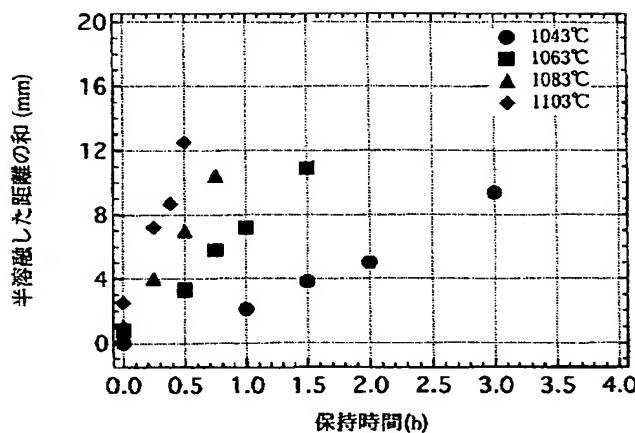
【図1】



【図2】



[図3]



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 01 B 13/00

識別記号  
5 6 5

F I  
C 04 B 35/60

B

(72) 発明者 村上 雅人  
東京都江東区東雲1丁目14番3号 財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所内

BEST AVAILABLE COPY